

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/033824 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: E04H 4/00,
E04C 2/5432, 64291 Darmstadt (DE). HÖSS, Werner [DE/DE];
Hintergasse 5, 64347 Griesheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008211

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juli 2003 (25.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 43 062.4 16. September 2002 (16.09.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): RÖHM GBMH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THEIL, Alexan-
der [DE/DE]; Alfred-Delp-Strasse 8, 64354 Reinheim
(DE). ZIETEK, Michael [DE/DE]; Carlo-Mieren-
dorff-Strasse 30, 64372 Ober-Ramstadt (DE). GAUL,
Heinrich [DE/DE]; Thomasstrasse 7, 64546 Mörf-
elden-Walldorf (DE). KRESS, Hans-Jürgen [DE/DE];
Richard-Strauss-Strasse 3a, 68782 Brühl (DE). HAS-
SKERL, Thomas [DE/DE]; Altkönigstrasse 2, 61476 Kron-
enberg (DE). BLASS, Rudolf [DE/DE]; Jacob-Jung-Strasse(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ARTICLES MADE OF PMMA MOLDING COMPOUND

(54) Bezeichnung: GEGENSTÄNDE AUS PMMA-FORMASSE

(57) Abstract: The invention relates to a molding compound and to the molded bodies that can be produced therefrom. The plastic molded bodies are particularly well-suited for producing plumbing components due to their good resistance exhibited in the hot water exchange test and in the hot water/isopropanol test.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Formmasse und die daraus herstellbaren Formkörper. Die Kunststoffformkörper eignen sich aufgrund ihrer guten Beständigkeit im Heisswasserwechseltest und im Heisswasser-Isopropanol-Test besonders gut zur Herstellung von Sanitärbauteilen.



WO 2004/033824 A1

GEGENSTÄNDE AUS PMMA-FORMMASSE

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymethylmethacrylat-Formmassen, daraus herstellbare Polymethylmethacrylat-Platten zur Herstellung von Sanitärartikeln und die Sanitärartikel.

Stand der Technik:

Polymethylmethacrylat (PMMA)-Platten zur Herstellung von Sanitärartikeln, wie beispielsweise Badewannen, Duschwannen und Himmel (Lampenabdeckungen) und Liegeflächen für Solarliegen sind an sich bekannt. Sie werden wegen der guten mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie der guten Spannungsrissbeständigkeit und der im Sanitärbereich geforderten Heißwasserwechselbeständigkeit aus gegossenem PMMA hergestellt.

Kunststoffplatten können beispielsweise durch Polymerisation von geeigneten Monomeren, die auch vorpolymerisiert als Sirupe vorliegen können, in Kammern mit Wänden aus Glasplatten, z.B. aus Floatglas, hergestellt werden. Üblicherweise bilden die Glasplatten den Boden und die Decke der Kammern, die auf den Seiten mit geeigneten Maßnahmen, wie z.B. Kederschnüren oder Bändern, abgedichtet werden.

Die Herstellung des gegossenen Materials ist in DE 19 832 018.3 beschrieben. Die Platten werden unter der Marke PLEXIGLAS® GS von der Röhm GmbH & Co. KG vertrieben.

Aufgrund seines hohen Molekulargewichts von bis zu mehreren Millionen und einer optionalen leichten Vernetzung hat gegossenes PMMA eine gute Chemikalienbeständigkeit, gute Spannungsrissbeständigkeit und Heißwasserwechseltestbeständigkeit. Die Eignung für die Anwendung im Sanitärbereich zeigt sich insbesondere durch das Verhalten im Heißwasserwechseltest, bei dem ein plattenförmiger Prüfkörper in 100°C heißes Wasser eingetaucht und nach Abkühlung des Wassers entnommen und getrocknet wird. Die Unterscheidung geeigneter und ungeeigneter Materialien kann durch die Anzahl bestandener Zyklen im Heißwasserwechseltest erfolgen.

Die für den Einsatz im Sanitärbereich erforderlichen Mindestkennwerte des Materials werden in der europäischen Norm EN 263 beschrieben.

Aus den Abbildungen 11 und 12 auf Seite 12 der Broschüre „Verarbeitungsrichtlinien umformen“, Kenn-Nummer 3112, Ausgabe April 2001, veröffentlicht durch die Röhm GmbH & Co. KG im April 2001 folgt, dass die erforderliche Umformkraft pro Quadratmillimeter bei gegossenem PLEXIGLAS® deutlich höher ist als die entsprechende Umformkraft pro Quadratmillimeter bei extrudiertem PLEXIGLAS®. Daraus folgt, dass sich filigrane Strukturen in PLEXIGLAS®GS nicht so gut ausformen lassen wie in PLEXIGLAS® XT.

Es treten hohe Haltekräfte in den Maschinen auf und die erforderlichen Temperaturen beim Umformen von PLEXIGLAS® GS sind sehr hoch. Dies bedingt teure, mechanisch sehr stabile Maschinen und hohen Energieeinsatz beim Aufheizen der Platten vor dem Tiefziehen. Aus wirtschaftlichen Gründen

und aus Sicht der Verarbeiter ist deshalb eine leichtere thermische Umformbarkeit wünschenswert.

Die Herstellung von gegossenem PMMA ist aufwändig und kostenintensiv, da jede Platte einzeln in einer Form aus zwei Glasplatten polymerisiert werden muss. Es wurde deshalb bereits versucht, kostengünstigere und leichter umformbare Produkte für Sanitäranwendungen durch kontinuierliche Verfahren herzustellen.

Es wurde auch versucht, leichter umformbare Sanitärmaterialien als extrudierte Tafeln herzustellen. So hat man z.B. coextrudierte Platten mit einer Kunststoffbasisschicht aus einer preiswerten leichtfließenden thermoplastischen Kunststoffformmasse wie beispielsweise ABS und einer dünnen PMMA-Deckschicht hergestellt DE 44 36 381. Diese Produkte sind für den Einsatz im Sanitärbereich prinzipiell geeignet, sie haben jedoch den Nachteil, dass das PMMA mit dem thermoplastischen Kunststoff fest verbunden ist und nur noch in Form von Mahlgut für minderwertige Anwendungen recycelt werden kann.

Aufgabe

Die zahlreichen Versuche zur Herstellung von Sanitärmaterialien belegen den Bedarf an einem preiswerten leicht umformbaren spannungs- und heißwasserwechseltestbeständigen Material. Die Oberflächenqualität des Materials soll hoch sein. Kratzer und Riefen dürfen nicht auftreten. Alle bekannten Produkte haben aber einen oder mehrere Nachteile wie hohen Preis, schlechte Umformbarkeit, eingeschränkte Rezyklierfähigkeit, unruhige Oberfläche oder geringe Heißwasserwechseltestbeständigkeit.

Lösung der Aufgabe

Uns ist es nun gelungen, ein Plattenmaterial aus massivem PMMA oder schlagzähmodifiziertem massivem PMMA für Anwendungen im Sanitärbereich, das die zuvor genannten Nachteile nicht hat, durch Extrusion einer PMMA-Formmasse herzustellen. Die Aufgabe wurde durch zur Verfügung stellen einer Formmasse und ihre Verarbeitung durch herkömmliche, an sich bekannte Extrusion zu Kunststoffformkörpern gelöst.

Das Material besteht den Heißwasserwechseltest über mindestens 20 Zyklen und kann am Ende seiner Produktnutzungsdauer leicht und vollständig zu monomerem Methylmethacrylat durch thermisches Recycling überführt und dadurch wieder für hochwertige Nutzung zugänglich gemacht werden.

Beschreibung der Erfindung:

Das erfindungsgemäße Material hat folgende Zusammensetzung:

96 – 99,5 Gew.-% Methylmethacrylat

0,5 – 4,0 Gew.-% eines Esters der Acrylsäure, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat oder Isobutylacrylat.

Optional können noch bis zu 30 Masse-% an mit Methylmethacrylat copolymerisierbaren Monomeren enthalten sein, bevorzugt ist ein Gehalt von bis zu 10 Masse-%. Als mit Methylmethacrylat copolymerisierbare Monomere kommen beispielsweise Styrol und substituierte Styrole, wie Methylstyrol oder Chlorstyrol in Frage.

Höhere Ester der Acrylsäure eignen sich grundsätzlich ebenfalls zum Einsatz, allerdings werden die entstehenden Materialien dann weich.

Das mittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Formmasse liegt zwischen 140.000-180.000, bevorzugt zwischen 150.000 und 170.000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 155.000 und 165.000 (bestimmt mittels SEC).

Die Uneinheitlichkeit wurde nach M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier: Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag, Basel, 1993, 1. Aufl., S. 7 berechnet und liegt zwischen 0,9 und 1,5.

Das erfindungsgemäße Material eignet sich durch Herstellung einer Kunststoffformmasse aus reinem oder schlagzähem PMMA zur Herstellung von Halbzeugen.

Um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten, wird die Kunststoffformmasse so gewählt, dass der Comonomeranteil, das Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung und optional der Schlagzähmacheranteil in einem bestimmten Bereich liegen. Es wurde gefunden, dass bei erfindungsgemäßer Zusammensetzung und Extrusion nach dem Fachmann bekanntem Verfahren ein plattenförmiges Halbzeug erhalten wird, dessen thermische, mechanische und oberflächentechnische Kenngrößen im geforderten Bereich für Sanitärhalbzeuge liegen. Insbesondere liegt die Heißwasserwechselbeständigkeit des Plattenmaterials bei mindestens 20 Zyklen im Heißwasserwechseltest nach EN 263.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffhalbzeuge können sowohl in schlagzäher als auch in nicht-schlagzäher Ausführung hergestellt werden. Die Menge des Schlagzähmodifiers wird so eingestellt, dass die Wärmeformbeständigkeit des Materials auf einem für Sanitärmaterialien geforderten ausreichend hohen Niveau bleibt.

Schlagzähmodifizierungsmittel für Polymethacrylat-Kunststoffe sind hinlänglich bekannt. Herstellung und Aufbau von schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen sind z. B. in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028 beschrieben.

Polymethacrylat-Matrix

Die schlagzähe Formmasse besteht zu 70 - 99 Gew.-% aus einer Matrix, die zu 80 bis 100, vorzugsweise zu 90 - 98 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 96-99,5 Gew.-%, aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und zu 0,5 - 20, bevorzugt zu 0,5 - 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,5 - 4 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, z. B. C1- bis C4-Alkylacrylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat. Vorzugsweise liegt das mittlere Molekulargewicht M_w der Matrix im Bereich von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol, insbesondere 130.000 g/mol bis 190.000 g/mol oder 140.000 g/mol bis 180.000 g/mol.

Schlagzähmodifizierungsmittel

In der Polymethacrylat-Matrix sind 1 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 15, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels, das eine Elastomerphase aus vernetzten Polymerisatteilchen ist, enthalten, wobei die Mengenangabe auf die Elastomerphase bezogen ist. Das Schlagzähmodifizierungsmittel wird in an sich bekannter Weise durch Perlpolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation erhalten.

Im einfachsten Fall handelt es sich um, mittels Perlpolymerisation erhältliche, vernetzte Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 50 bis 500 μm , bevorzugt 80 bis 120 μm . Diese bestehen in der Regel aus mindestens 40,

bevorzugt 50 - 70 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 bis 40, bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% Butylacrylat sowie 0,1 bis 2, bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren, z. B. einem mehrfunktionellen (Meth)acrylat wie z. B. Allylmethacrylat und gegebenenfalls weiteren Monomeren wie z. B. 0 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% an C₁-C₄-Alkylmethacrylaten, wie Ethylacrylat oder Butylmethacrylat, bevorzugt Methylacrylat, oder anderen vinyllisch polymerisierbaren Monomeren wie z. B. Styrol.

Bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel sind Polymerisatteilchen, die einen zwei-, besonders bevorzugt einen dreischichtigen Kern-Schale-Aufbau aufweisen und durch Emulsionspolymerisation erhalten werden können (s. z. B. EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028). Typische Teilchengrößen dieser Emulsionspolymerisate liegen im Bereich von 100 - 500 nm, bevorzugt 200 - 400 nm.

Ein dreischichtiger bzw. dreiphasiger Aufbau mit einem Kern und zwei Schalen kann wie folgt beschaffen sein. Eine innerste (harte) Schale kann z. B. im wesentlichen aus Methylmethacrylat, geringen Anteilen von Comonomeren, wie z. B. Ethylacrylat und einem Vernetzeranteil, z. B. Allylmethacrylat, bestehen. Die mittlere (weiche) Schale kann z. B. aus Butylacrylat und gegebenenfalls Styrol aufgebaut sein, während die äußerste (harte) Schale im wesentlichen meist dem Matrixpolymerisat entspricht, wodurch die Verträglichkeit und gute Anbindung an die Matrix bewirkt wird. Der Polybutylacrylat-Anteil am Schlagzähmodifizierungsmittel ist entscheidend für die schlagzähe Wirkung und liegt bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%.

Schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen

Im Extruder können das Schlagzähmodifizierungsmittel und Matrix-Polymerisat zu schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen in der Schmelze

vermischt werden. Das ausgetragene Material wird in der Regel zunächst zu Granulat geschnitten. Dieses kann mittels Extrusion oder Spritzguß zu Formkörpern, wie Platten oder Spritzgußteilen weiterverarbeitet werden.

Kerbschlagzähigkeiten und Fließfähigkeit des Standes der Technik

Formkörper aus handelsüblichen schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen weisen Kerbschlagzähigkeiten KSZ nach Charpy gemäß ISO 179/1eA im Bereich von 3,0 KJ/m² bis 5,0 KJ/m² auf.

Handelsübliche schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen weisen Fließfähigkeiten MVR (230 °C/3,8 kg) im Bereich von 0,4 bis 8,1 cm³/10min nach ISO 1133 auf. Die Fließfähigkeit schlagzähmodifizierter Polymethacrylat-Formmassen soll insbesondere für die Spritzgießverarbeitung möglichst hoch sein. Auf Fließfähigkeit optimierte, schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen erreichen MVR-Werte (230 °C/3,8 kg, ISO 1133) im Bereich von maximal ca. 10,0 cm³/10min.

Der Masse-Anteil an Schlagzähmodifizier bei der erfindungsgemäßen Kunststoffformmasse beträgt 0 – 15 Masse-%, bezogen auf die Matrix aus PMMA und Comonomeren. Der Schlagzähmodifiziergehalt wird als Gummiphasengehalt gemessen, wobei unter Gummiphasen die Phase des Schlagzähmodifizier-Teilchens verstanden wird, die elastische Eigenschaften aufweist und die beispielsweise aus Butylacrylat aufgebaut ist. Als Gummiphasen des Schlagzähmodifizier kann auch ein Polybutadienkautschuk eingesetzt werden.

Die Vicat-Temperatur (B 50, bestimmt nach DIN ISO 306) liegt bei der erfindungsgemäßen Formmasse bei > 105° C.

Die erfindungsgemäßen Halbzeuge können die für Sanitäranwendungen üblichen Zusätze wie Weißpigmente, Farbpigmente, Dispergierhilfsmittel, UV- und Thermo-Stabilisatoren, Weichmacher, Trenn- und Entformungsmittel und optional Antimikrobika enthalten.

Eine typische Rezeptur für eine extrudierbare Mischung beinhaltet z.B.:

0,2 % Weißpigment Titandioxid

0,006 % Farbpigmentmischung

0,05 % Stabilisator HALS und oder UV-Absorber

geringe Mengen an Gleit- und oder Trennmittel

Rest zu 100 % PMMA-Kunststoffformmasse, wie oben beschrieben.

Unter HALS versteht man Hindered Amine Light Stabilizer.

Optional können der Rezeptur noch Antimikrobika wie z.B. Triclosan, silberhaltige Präparate auf anorganischem Träger, wie silberdotiertes Zirkoniumphosphat, beispielsweise Alphasan RC 2000 oder Alphasan RC 5000 von Milliken, polymere Antimikrobika wie Poly-t-butylaminoethylmethacrylat, beispielsweise Amina T 100 von Creavis GmbH oder Triazinderivate, beispielsweise Produkte der Ciba GmbH, die unter dem Namen Irgaguard vertrieben werden, zugesetzt werden. Durch die antibakterielle Ausrüstung kann die Vermehrung von Keimen auf der Oberfläche unter ungünstigen hygienischen Bedingungen verhindert werden.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele näher beschrieben werden.

Es wurden Tafeln aus PMMA-Formmassen mit sanitärüblichen Zusätzen ohne Schlagzähmodifizier und mit unterschiedlichem Gehalt an Schlagzähmodifizier bis

maximal 13 %, bezogen auf die Gummiphase des Schlagzähmodifiziers hergestellt und im Heißwasserwechseltest nach EN 263 geprüft.

Die Versuche wurden mit einer Platte (Abmessungen), hergestellt aus einer Formmasse aus 99 % Methylmethacrylat und 1 % Ethylacrylat durchgeführt. Das mittlere Molekulargewicht liegt bei 160.000 g/mol, die Vicattemperatur der Platten beträgt 105°C und der MVR liegt bei 0,8 cm³/10 Min.

Der Restmonomergehalt der erfindungsgemäßen Formmasse (Formmasse oder Formkörper, wie z. B. Platte) liegt unter 0,35 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an Methacrylsäuremethylester. Der Gehalt an Methacrylsäuremethylester wurde mittels headspace-Gaschromatographie bestimmt. Bevorzugt liegt der Restmonomergehalt der erfindungsgemäßen Formmasse bei unter 0,25 Gew.-%.

Ergebnisse des Heißwasserwechseltests nach DIN ISO 263:

Beispiel:	Ergebnis:
erfindungsgemäßes Material	keine Rissbildung bei mehr als 20 Wechseln
erfindungsgemäßes Material + 4 % SZ-Modifizier, best. als Gummiphase	keine Rißbildung bei mehr als 20 Wechseln
PLEXIGLAS®7H (Vergleich)	viele feine Risse nach einem Wechsel
PLEXIGLAS®7H, + 5 % SZ-Modifizier ber. als Gummiphase (Vergleich)	4 Wechsel (starke Rissbildung)
PLEXIGLAS®7H, + 10 % SZ-Modifizier ber. als Gummiphase (Vergleich)	12 Wechsel (viele feine Risse)

Heißwasser-Isopropanol-Test

Die Probekörper wurden bei 70 °C 16 Stunden getrocknet und bis Versuchsbeginn im Exsikkator gelagert. Beginnend bei einer Temperatur von 55°C, wurden die Probekörper im Wasserbad für 10 Min. gelagert. Die Probekörper wurden herausgenommen, getrocknet und die Oberfläche der Probekörper wurde mit 1 ml Isopropanol benetzt. Der Probekörper wurde anschließend mit einer Uhrglas abgedeckt. Nach 5 Minuten wurde auf Rissbildung beurteilt. War keine Rissbildung im Probekörper zu erkennen, wurde der Zyklus mit 5° C höherer Wassertemperatur fortgesetzt.

Gemessen wird die Temperatur, bei der erstmals Risse auftreten.

Material	Ergebnis
erfindungsgemäßes Material	75°C
erfindungsgem. + 4 % Schlagzähmodifizier, ber. als Gummiphase	75°C
PLEXIGLAS®7H (Vergleich)	70°C

Ein gegossenes PMMA mit einem mittleren Molekulargewicht von 2 Mio. und folgender Zusammensetzung wurde zum Vergleich geprüft. Die Heißwasserwechseltestbeständigkeit ist gut; das Material lässt sich jedoch aufgrund seines hohen Molekulargewichts schwer umformen.

Zusammensetzung:

98,4 Gew.-Teile PMMA-Sirup mit 10 % Polymergehalt
0,2 Gew.-Teile Titandioxid
1,0 Gew.-Teile Farbpaste
0,4 Gew.-Teile Dispergieradditiv
0,05 Gew.-Teile HALS
0,01 Gew.-Teile Vernetzer Dimethacrylat
0,0025 Gew.-Teile Mercaptanregler

Die Versuche und Vergleichsversuche zeigen, dass nur die erfindungsgemäßen Sanitärhalbzeuge sowohl heißwasserwechseltestbeständig, leicht umformbar und wärmeformstabil sind.

Patentansprüche:

1. Heißwasserwechselbeständiges Sanitärmaterial aus einem thermoplastischen Kunststoff mit einem Gehalt an Schlagzähmodifizier zwischen 0 und 15 Masse-% bezogen auf die Gummiphase des Schlagzähmodifiziers

dadurch gekennzeichnet,

dass zur Herstellung des Sanitärmaterials eine PMMA-Formmasse aus Methylmethacrylat mit einer Zusammensetzung von bis 4 Gew.-% vinylische Comonomere und einem mittleren Molekulargewicht M_w von 130.000 bis 190.000 g/mol eingesetzt wird und dass die Formmasse durch Extrusion zu einem plattenförmigen Halbzeug verarbeitet wird.

2. Heißwasserwechselbeständiges Sanitärmaterial nach Anspruch 1 wobei als vinylische Comonomere ein oder mehrere Alkylacrylate eingesetzt werden.
3. Platten aus dem Sanitärmaterial nach Anspruch 1 oder 2.
4. Duschwannen aus dem Sanitärmaterial nach Anspruch 1 oder 2.
5. Badewannen aus dem Sanitärmaterial nach Anspruch 1 oder 2.
6. Himmel für Solarliegen aus dem Sanitärmaterial nach Anspruch 1 oder 2.
7. Verwendung eines heißwasserwechselbeständigen Sanitärmaterials nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Sanitärmaterial.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 E04H4/00 E04C2/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A55X E01F E04H E04C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 600 332 A (ROEHM GMBH) 8 June 1994 (1994-06-08) claims; examples	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2003

Date of mailing of the international search report

13/11/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08211

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0600332	A	08-06-1994	
		DE 9216548 U1	04-02-1993
		AT 134236 T	15-02-1996
		DE 59301638 D1	28-03-1996
		DK 600332 T3	25-03-1996
		EP 0600332 A1	08-06-1994
		ES 2084436 T3	01-05-1996
		HK 161796 A	06-09-1996

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08211

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 E04H4/00 E04C2/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A55X E01F E04H E04C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 600 332 A (ROEHM GMBH) 8. Juni 1994 (1994-06-08) Ansprüche; Beispiele	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL- 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Zeichen

PCT/EP 03/08211

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0600332 A	08-06-1994	DE 9216548 U1	04-02-1993
		AT 134236 T	15-02-1996
		DE 59301638 D1	28-03-1996
		DK 600332 T3	25-03-1996
		EP 0600332 A1	08-06-1994
		ES 2084436 T3	01-05-1996
		HK 161796 A	06-09-1996